

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354822
(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L 35/00
C08K 5/28
G02B 1/04
G02B 3/00
G03F 7/022
G03F 7/038
H01L 21/027
H01L 21/768

(21)Application number : 2000-174948
(22)Date of filing : 12.06.2000

(71)Applicant : JSR CORP
(72)Inventor : TAKEUCHI NOBUHIRO
NIWA KAZUAKI
ENDO MASAYUKI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, USE OF THE COMPOSITION FOR FORMING INTERLAMINAR INSULATION FILM AND MICROLENS AND INTERLAMINAR INSULATION FILM AND MICROLENS MADE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-sensitive resin composition having high radiation sensitivity and easily forming a patterned thin film having excellent heat-resistance and solvent resistance and provide an interlaminar insulation film and microlens made of the composition.

SOLUTION: The radiation-sensitive resin composition contains [A] a copolymer of (a1) an unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated carboxylic acid anhydride, (a2) an unsaturated compound containing epoxy group, (a3) a maleimide monomer and (a4) other olefinic unsaturated compound and [B] a 1,2-quinonediazide compound. The interlaminar insulation film and microlens are produced from the radiation-sensitive resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-354822
(P2001-354822A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------|
| C 0 8 L 35/00 | | C 0 8 L 35/00 | 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 K 5/28 | | C 0 8 K 5/28 | 4 J 0 0 2 |
| G 0 2 B 1/04 | | G 0 2 B 1/04 | 5 F 0 3 3 |
| | 3/00 | | A |
| G 0 3 F 7/022 | | G 0 3 F 7/022 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-174948(P2000-174948)

(22) 出願日 平成12年6月12日 (2000. 6. 12)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 竹内 信弘

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 丹羽 一明

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物、その層間絶縁膜およびマイクロレンズの形成への使用、ならびに層間絶縁膜およびマイクロレンズ

(57) 【要約】

【課題】 高い感放射線性を有し、耐熱性、耐溶剤性に優れたパターン状薄膜を容易に形成できる感放射線性樹脂組成物、およびそれから形成される層間絶縁膜、マイクロレンズを提供すること。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、[A]
(a 1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、
(a 3) マレイミド系モノマー及び(a 4) その他のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに[B] 1, 2-キノンジアジド化合物が含有されていることを特徴とする。層間絶縁膜、およびマイクロレンズは、上記の感放射線性樹脂組成物より形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [A] (a 1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、(a 3) マレイミド系モノマー及び (a 4) その他のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに [B] 1, 2-キノンジアジド化合物が含有されていることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の感放射線性組成物の層間絶縁膜への使用。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の感放射線性組成物のマイクロレンズへの使用。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の感放射線性組成物より形成された層間絶縁膜。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の感放射線性組成物より形成されたマイクロレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、詳しくは、フォトリソグラフィ法による層間絶縁膜やマイクロレンズの作製に適するポジ型感放射線性樹脂組成物に関する。さらに本発明は、上記感放射線性組成物の、層間絶縁膜およびマイクロレンズへの使用に関する。さらに本発明は、上記感放射線性組成物から形成された層間絶縁膜およびマイクロレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、薄膜トランジスタ（以下、「TFT」と記す。）型液晶表示素子や磁気ヘッド素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。層間絶縁膜を形成する材料としては、必要とするパターン形状の層間絶縁膜を得るための工程数が少なくしかも十分な平坦性を有する層間絶縁膜が得られるという特徴を持つ、感放射線性樹脂組成物が幅広く使用されている。TFT型液晶表示素子は、上記の層間絶縁膜の上に、透明電極膜を形成し、さらにその上に液晶配向膜を形成する工程を経て製造される。その際、透明電極膜を形成する工程および液晶配向膜を形成する工程において加熱されるため、層間絶縁膜の耐熱性が十分でない場合には、透明電極膜中に絶縁膜からの蒸散物が混入し、透明電極膜の電気抵抗を上げて導通を低下させたり、あるいは層間絶縁膜自体が着色して透明性が低下するといった問題が生ずる。また、絶縁膜が耐溶剤性の低いものである場合には、絶縁膜形成後の電極形成工程において電極のパターニングのためのエッチャント液、レジスト剥離液等の有機溶剤と接触することにより、当該絶縁膜が膨潤、変形したり、基板から剥離するなどといった障害が生じる場合がある。

【0003】一方、ファクシミリ、電子複写機、固体撮像素子等のオンチップカラーフィルターの結像光学系あ

るいは光ファイバコネクタの光学系材料として3～100μm程度のレンズ径を有するマイクロレンズ、またはそれらのマイクロレンズを規則的に配列したマイクロレンズアレイが使用されている。マイクロレンズまたはマイクロレンズアレイの形成には、レンズパターンを形成した後、加熱処理することによってパターンをメルトフローさせ、そのままレンズとして利用する方法や、メルトフローさせたレンズパターンをマスクにしてドライエッチングにより下地にレンズ形状を転写させる方法等が知られている。前記レンズパターンの形成には、望みの曲率半径を有するマイクロレンズが得られるという特徴を持つ、感放射線性樹脂組成物が幅広く使用されている。

【0004】このようなマイクロレンズは、その形成工程、または配線等の周辺装置の形成工程において、高温での加熱処理が行われる。このとき、マイクロレンズ用材料の耐熱性が不十分な場合には、マイクロレンズが着色したり、レンズ形状が変形するなどし、マイクロレンズとしての機能を果たさなくなる場合がある。また、マイクロレンズ形成後に電極、配線形成工程が行われる場合があり、マイクロレンズ材料の耐溶剤性が不十分な場合には、エッチャント液やレジスト剥離液等の有機溶剤によるマイクロレンズの変形、剥離といった問題が生ずることがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、高い感放射線性を有し、しかも、耐熱性、耐溶剤性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる、層間絶縁膜やマイクロレンズの形成に適する感放射線性樹脂組成物を提供することにある。また本発明の別の目的は、上記感放射線性樹脂組成物の層間絶縁膜およびマイクロレンズ形成に使用することにある。本発明のさらに別の目的は、上記感放射線性樹脂組成物から形成された層間絶縁膜およびマイクロレンズを提供することにある。

【0006】

【問題を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、本発明によれば、第1に、[A] (a 1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、(a 3) マレイミド系モノマー及び (a 4) その他のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに [B] 1, 2-キノンジアジド化合物が含有されていることを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。本発明の目的および利点は、第2に、上記の感放射線性組成物を層間絶縁膜およびマイクロレンズの形成に使用することによって達成される。本発明の目的および利点は、第3に、上記の感放射線性組成物から形成された層間絶縁膜およびマイクロレンズによって達成される。

【0007】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について詳述する。本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体 [A] および 1,2-キノンジアジド化合物 [B] からなることを特徴とする。

【0008】共重合体 [A]

共重合体 [A] は、化合物 (a1)、化合物 (a2)、化合物 (a3) および化合物 (a4) を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって製造することができる。

【0009】本発明で用いられる共重合体 [A] は、化合物 (a1) から誘導される構成単位を、化合物 (a1)、(a2)、(a3) および (a4) から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは 5~40 重量%、特に好ましくは 10~30 重量%含有している。この構成単位が 5 重量%未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなり、一方 40 重量%を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。化合物 (a1) としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物；こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕等の 2 価以上の多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイロキシアルキル〕エステル類； ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の両末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート類等が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0010】本発明で用いられる共重合体 [A] は、化合物 (a2) から誘導される構成単位を、化合物 (a1)、(a2)、(a3) および (a4) から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは 10~70 重量%、特に好ましくは 20~60 重量%含有している。この構成単位が 10 重量%未満の場合は得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性、表面硬度が低下する傾向にあり、一方 70 重量%を超える場合は共重合体の保存安定性が低下する傾向にある。

【0011】化合物 (a2) としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、0-ビニ

ルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、0-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが共重合反応性および得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性、表面硬度を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0012】本発明で用いられる共重合体 [A] は、化合物 (a3) から誘導される構成単位を、化合物 (a1)、(a2)、(a3) および (a4) から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは 2~50 重量%、特に好ましくは 5~40 重量%含有している。この構成単位が 5 重量%未満の場合は耐熱性、耐薬品性、表面硬度が低下する傾向にあり、一方 50 重量%を超えると場合は塗膜の成膜性が低下する傾向にある。

【0013】マレイミド系モノマー (a3) としては、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル)マレイミドを挙げることができる。これらは単独でまたは 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【0014】本発明で用いられる共重合体 [A] は、化合物 (a4) から誘導される構成単位を、化合物 (a1)、(a2)、(a3) および (a4) から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは 10~70 重量%、特に好ましくは 15~50 重量%含有している。この構成単位が 10 重量%未満の場合は、共重合体 [A] の保存安定性が低下する傾向にあり、一方 70 重量%を超える場合は共重合体 [A] がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる傾向にある。

【0015】化合物 (a4) としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート(当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルメタクリレートといわれている)、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ[5.2.1.0

2.6] デカン-8-イル アクリレート (当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルアクリレートといわれている)、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル; フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル; フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル; マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル; 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル;

[0016] ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(2'-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-エトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(2'-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジメトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジエトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチル-5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン無水物(ハイミック酸無水物)、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン等のビシクロ不飽和化合物類;

[0017] およびスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエ

ン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらのうち、スチレン、t-ブチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1, 3-ブタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンなどが共重合反応性およびアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好ましい。これらは、単独であるいは組み合わせで用いられる。

【0018】本発明で用いられる共重合体[A]は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)が、通常、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることが望ましい。Mwが 2×10^3 未満であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 1×10^5 を超えると、感度が低下したりパターン形状に劣ることがある。

【0019】上記のように本発明で用いられる共重合体[A]は、カルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基ならびにエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

【0020】上記の共重合体[A]を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所定パターン形状を形成することができる。

【0021】共重合体[A]の製造に用いられる溶媒としては、具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類; テトラヒドロフランなどのエーテル類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類; メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類; ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類; プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類; プロピレングリコールメチル

エーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；

【0022】メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0023】共重合体【A】の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ

化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシバレート、1,1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【0024】1,2-キノンジアジド化合物【B】

本発明で用いられる1,2-キノンジアジド化合物

【B】としては、例えば、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミドおよび1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等を挙げることができる。

【0025】これらの具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

【0026】2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロ

キシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル; 2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル;

【0027】ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、

【0028】4, 4'-[1-〔4-〔1-〔4-ヒドロキシフェニル〕-1-メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-〔4-〔1-〔4-ヒドロキシフェニル〕-1-メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール-1, 2-

ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の(ポリヒドロキシフェニル)アルカンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

【0029】また、上記例示した1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類のエステル結合をアミド結合に変更した1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド類例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド等も好適に使用される。これらの1, 2-キノンジアジド化合物は単独でまたは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0030】[B]成分の使用割合は、[A]成分100重量部に対して、好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~50重量部である。この割合が5重量部未満の場合には、放射線の照射によって生成する酸量が少ないため、放射線の照射部分と未照射部分との現像液となるアルカリ水溶液に対する溶解度の差が小さく、パターンニングが困難となる。また、エポキシ基の反応に関与する酸の量が少なくなるため、十分な耐熱性および耐溶剤性が得られない。一方、この割合が100重量部を超える場合には、短時間の放射線の照射では、未反応の[B]成分が多量に残存するため、前記アルカリ水溶液への不溶化効果が高すぎて現像することが困難となる。

【0031】<その他の成分>本発明の感放射線性樹脂組成物においては、上記の[A]成分および[B]成分の他に、必要に応じて、[C]感熱性酸生成化合物、

[D]少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、[E]エポキシ樹脂、[F]密着助剤、および[G]界面活性剤を含有させることができる。

【0032】上記[C]感熱性酸生成化合物は、耐熱性や硬度を向上させるために用いることができる。その具体例としては、フッ化アンチモン類が挙げられ、市販品

としては、サンエイド S I-L 80、サンエイド S I-L 110、サンエイド S I-L 150（以上、三新化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0033】[C] 成分の使用割合は、共重合体 [A] 100 重量部に対して、好ましくは 20 重量部以下、より好ましくは特に 5 重量部以下である。この割合が 20 重量部を超える場合には、析出物が発生し、パターンニングが困難となる場合がある。

【0034】[D] 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、例えば単官能（メタ）アクリレート、2 官能（メタ）アクリレートまたは 3 官能以上の（メタ）アクリレートを好適に用いることができる。

【0035】上記単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられる。これらの市販品としては、例えばアロニックス M-101、同 M-111、同 M-114（東亜合成（株）製）、KAYARAD TC-110S、同 TC-120S（日本化薬（株）製）、ビスコート 158、同 2311（大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0036】上記 2 官能（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコール（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられる。これらの市販品としては、例えばアロニックス M-210、同 M-240、同 M-6200（東亜合成（株）製）、KAYARAD HDDA、同 HX-220、同 R-604（日本化薬（株）製）、ビスコート 260、同 312、同 335 HP（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0037】上記 3 官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイロキシエチル）フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックス M-309、同 M-400、同 M-405、同 M-450、同 M-7100、同 M-8030、同 M-8060（東亜合成（株）製）、KAYARAD TMPTA、同 DPHA、同 DPCA-20、同 DPC

A-30、同 DPCA-60、同 DPCA-120（日本化薬（株）製）、ビスコート 295、同 300、同 360、同 GPT、同 3PA、同 400（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの単官能、2 官能または 3 官能以上の（メタ）アクリレートは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0038】[D] 成分の使用割合は、共重合体 [A] 100 重量部に対して、好ましくは 50 重量部以下、より好ましくは 30 重量部以下である。このような割合で [D] 成分を含有させることにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性および表面硬度等を向上させることができる。この割合が 50 重量部を超える場合には、共重合体 [A] であるアルカリ可溶性樹脂に対する相溶性が不十分となり、塗布時に膜荒れが生じることがある。

【0039】上記 [E] エポキシ樹脂としては、相溶性に影響がないかぎり限定されるものではないが、好ましくはビスフェノール A 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレートを（共）重合した樹脂等を挙げることができる。これらの中、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等が好ましい。

【0040】[E] 成分の使用割合は、共重合体 [A] 100 重量部に対して、好ましくは 30 重量部以下である。このような割合で [E] 成分が含有されることにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性および表面硬度等をさらに向上させることができる。この割合が 30 重量部を超える場合には、共重合体 [A] であるアルカリ可溶性樹脂に対する相溶性が不十分となり、十分な塗膜形成能が得られないことがある。なお、共重合体 [A] も「エポキシ樹脂」といいうるが、アルカリ可溶性を有する点、比較的高分子量が要求される点で [E] 成分とは異なる。

【0041】塗布性を向上するため [F] 界面活性剤を使用することができる。その市販品としては、例えば BM-1000、BM-1100（BM CHEMIE 社製）、メガファック F142D、同 F172、同 F173、同 F183（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラード FC-135、同 FC-170C、同 FC-430、同 FC-431（住友スリーエム（株）製）、サーフロン S-112、同 S-113、同 S-131、同 S-141、同 S-145、同 S-382、同 SC-101、同 SC-102、同 SC-103、同 SC-104、同 SC-105、同 SC-106（旭硝子（株）製）、エフトップ EF301、同 303、同 352（新秋田化成（株）製）、SH-28PA、SH-190、

SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190（東レシリコン（株）製）などフッ素系およびシリコン系界面活性剤が挙げられる。

【0042】その他にも、[F]成分としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフローNo. 57、95（共栄社油脂化学工業（株）製）などを使用することができる。

【0043】これらの界面活性剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下で用いられる。界面活性剤の量が5重量部を超える場合は、塗布時の膜あれが生じやすくなる可能性がある。

【0044】また基体との接着性を向上させるために

[G]接着剤を使用することもできる。このような接着剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0045】このような接着剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。接着剤の量が20重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる場合がある。

【0046】本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体[A]および1,2-キノンジアジド化合物

[B]並びに上記の如き任意に添加するその他の配合剤を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体[A]、1,2-キノンジアジド[B]および任意に添加されるその他の配合剤を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0047】本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、共重合体[A]、1,2-キノ

ンジアジド化合物[B]および任意に配合されるその他の配合剤の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

【0048】具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートプロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；

【0049】および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロ

ビル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0050】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0051】さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセートなどが挙げられる。

【0052】また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2 μ m程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0053】パターン状薄膜の形成

次に本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、本発明の層間絶縁膜、マイクロレンズを形成する方法について述べる。

(1) 調製した組成物溶液を基板表面に塗布し、プリベークを行うことにより溶剤を除去して感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。

(2) 形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して、放射線を照射した後、現像液を用いて現像処理して放射線の照射部分を除去することによりパターンニングを行う。

(3) 必要に応じて、さらに放射線を照射した後、ポストベークを行い、目的の層間絶縁膜、またはマイクロレンズに対応するパターン状薄膜を得る。

【0054】上記(1)の工程において、組成物溶液の

塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件としては、各成分の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60~110℃で30秒間~15分間程度である。上記(2)の工程において用いられる放射線としては、例えばg線(波長436nm)、i線(波長365nm)等の紫外線、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられ、これらの中では、g線およびi線が好ましいものとして挙げられる。現像処理に用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を用いることができる。また、上記のアルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液、または本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒を現像液として使用することができる。さらに、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。

【0055】(3) 現像処理後に、パターンニングされた薄膜に対して例えば流水洗浄によるリンス処理を行い、さらに、高圧水銀灯などによる放射線を全面に照射することにより、当該薄膜中に残存する1,2-キノンジアジト化合物の分解処理を行った後、この薄膜を、ホットプレート、オープン等の加熱装置により焼成することにより、当該薄膜の硬化処理を行う。この硬化処理における焼成温度は、例えば150~250℃であり、焼成時間は、例えば5~90分間(ホットプレート上で焼成を行う場合には5~30分間、オープン中で焼成を行う場合には30~90分間)である。このようにして、目的とする層間絶縁膜、またはマイクロレンズに対応する、優れたパターン状薄膜を基板の表面上に形成することができる。上記のようにして形成された層間絶縁膜、マイクロレンズは、後述の実施例から明らかにされるように、耐熱性、耐溶剤性、透明性等に優れるものである。

【0056】

【実施例】以下に合成例、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】

【実施例】以下に合成例、実施例を示して、本発明をさ

らに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0058】合成例1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン20重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル40重量部およびフェニルマレイミド20重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-1]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、30.6重量%であった。

【0059】合成例2

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル40重量部、ジシクロペンタニルメタクリレート20重量部およびフェニルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-2]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は31.0重量%であった。

【0060】合成例3

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル30重量部、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル15重量部、ジシクロペンタニルメタクリレート15重量部およびフェニルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-3]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は31.0重量%であった。

【0061】合成例4

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル40重量部、ジシクロペンタニルメタクリレート15部およびフェニルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後さらに1,3-ブタジエン5重量部を仕込みゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-4]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は31.2%重

量であった。

【0062】実施例1

〔感放射線性樹脂組成物の調製〕合成例1で得られた重合体溶液(共重合体[A-1]100重量部に相当)と、成分[B]として2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル30重量部とを混合し、固形分濃度が30重量%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物の溶液(S-1)を調製した。

【0063】〔感放射線性樹脂組成物の評価〕上記組成物(S-1)について感放射線性の評価を行い、さらに(S-1)がら形成されたパターン状薄膜について耐溶剤、耐熱性、透明性、耐熱変色性の評価を行った。

【0064】〔感放射線性の評価〕シリコン基板上にスピナーを用いて、上記組成物(S-1)を塗布した後、90℃で2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に幅3μmのパターンを有するパターンマスクを介して水銀ランプによって所定量の紫外線を照射した。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.4重量%水溶液よりなる現像液を用い25℃で90秒現像処理を行った後、超純水で1分間流水洗浄を行った。このとき、幅3μmのパターンが現像液に完全に溶解するために必要な最小紫外線照射量(以下、「パターン形成最小露光量」という。)を測定した。素の結果を表1に示す。パターン形成最小露光量が80mJ/cm²未満の場合に感放射線性は優良、80~100mJ/cm²の場合には感放射線性は良好、100mJ/cm²を越える場合、感放射線性は不良と評価される。

【0065】〔耐溶剤性の評価〕シリコン基板上にスピナーを用いて、上記組成物(S-1)を塗布した後、90℃で2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に水銀ランプによって積算照射量が300mJ/cm²となるように紫外線を照射し、次いで、このシリコン基板をクリーンオープン内で220℃で1時間焼成することにより、塗膜の硬化処理を行い、得られた硬化膜の膜厚(T1)を測定した。そして、この硬化膜が形成されたシリコン基板を70℃に温度制御されたジメチルスルホキシド中に20分間浸漬させた後、当該硬化膜の膜厚(t1)を測定し、浸漬による膜厚変化率{(t1-T1)/T1}×100[%]を算出した。この値の絶対値が5%未満の場合に耐溶剤性は優良、5~10%の場合に耐溶剤性は良好、10%を越える場合、耐溶剤性は不良といえる。結果を表1に示す。

【0066】〔耐熱性の評価〕上記の耐溶剤性の評価と同様にして硬化膜を形成し、得られた硬化膜の膜厚(T2)を測定した。次いで、この硬化膜基板をクリーンオ

ーブン内で240℃で1時間追加ベークした後、当該硬化膜の膜厚(t2)を測定し、追加ベークによる膜厚変化率 $\{(t2-T2)/T2\} \times 100$ 〔%〕を算出した。この値の絶対値が5%未満の場合耐熱性は優良、5~10%の場合耐熱性良好、10%を越える場合耐熱性は不良といえる。結果を表1に示す。

【0067】〔透明性の評価〕上記の耐溶剤性の評価において、シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング7059（コーニング社製）」を用いたこと以外は同様にしてガラス基板上に硬化膜を形成した。この硬化膜を有するガラス基板の光線透過率を分光光度計「150-20型ダブルビーム（日立製作所製）」を用いて400~800nmの範囲の波長で測定した。このときの最低透過率が90%以上の場合に透明性は優良、85%以上で90%未満の場合透明性良好、85%未満である場合透明性は不良と言える。結果を表1に示す。

【0068】〔耐熱変色性の評価〕上記の透明性の評価と同様にしてガラス基板上に硬化膜を形成した。次いで、この硬化膜基板を、さらにクリーンオープン内で240℃で1時間追加ベークした。この硬化膜を有するガラス基板の追加ベーク後の光線透過率を分光光度計「150-20型ダブルビーム（日立製作所製）」を用いて400~800nmの範囲の波長で測定した。このときの最低透過率が90%以上の場合、耐熱変色性優良、85%以上で90%未満の場合、耐熱変色性良好、85%未満である場合耐熱変色性は不良といえる。結果を表1に示す。

*

【0069】実施例2

実施例1において、共重合体[A-1]を含む重合体溶液の代わりに共重合体[A-2]を含む重合体溶液を使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-2)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0070】実施例3

実施例1において、共重合体[A-1]を含む重合体溶液の代わりに共重合体[A-3]を含む重合体溶液を使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-3)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0071】実施例4

実施例1において、共重合体[A-1]を含む重合体溶液の代わりに共重合体[A-4]を含む重合体溶液を使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-4)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0072】実施例5

実施例4において、成分[B]として1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9モル)との縮合物(1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル)を30重量部用いた他は、実施例4と同様にして組成物溶液(S-5)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

| | 感放射線性 | 耐溶剤性 | 耐熱性 | 透明性 | 耐熱変色性 |
|------|------------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|
| | パターン形成 最小露光量 (mJ/cm ²) | 膜厚 変化率 (%) | 膜厚 変化率 (%) | 400-800nmの 最低透過率 (%) | 400-800nmの 最低透過率 (%) |
| 実施例1 | 100 | +2.5 | -2.0 | 94 | 91 |
| 実施例2 | 90 | +3.0 | -3.0 | 93 | 90 |
| 実施例3 | 60 | +3.5 | -3.5 | 89 | 87 |
| 実施例4 | 50 | +4.5 | -4.0 | 88 | 86 |
| 実施例5 | 75 | +4.0 | -3.5 | 92 | 90 |

【0074】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、高い感放射線性が得られ、耐溶剤性、透明性および耐熱性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる。また、本発明の層間絶縁膜は、TF型液晶表示素子や※

※集積回路素子に設けられる層間絶縁膜として好適である。さらに、本発明のマイクロレンズは、オンチップカラーフィルターの結像光学系あるいは光ファイバコネクタの光学系材料として好適である。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
|----------------------------|-------|---------------|-------------|
| G 0 3 F 7/038 | 5 0 3 | G 0 3 F 7/038 | 5 0 3 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |
| 21/768 | | 21/90 | S |

Fターム (参考) 2H025 AA01 AA06 AA10 AA20 AB14
AC01 AD03 BE01 CB10 CB41
CB43
4J002 BC041 BG011 BG041 BG051
BH021 CD191 EQ036 FD146
5F033 QQ01 QQ19 QQ74 RR27 SS22